

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ ОПТИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ПОЛУПРОЗРАЧНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
ПОКРЫТИЙ****Г. В. Розенберг****1. ВВЕДЕНИЕ**

До сравнительно недавнего времени одну из основных задач экспериментальной металлооптики видели в определении спектральных зависимостей оптических постоянных массивного металла, т. е. его показателей преломления n и поглощения κ , связанных с комплексным показателем преломления \tilde{n} соотношением

$$\tilde{n} = n - i\kappa. \quad (1)$$

В случае тел, не обладающих столь сильным поглощением, как металлы, решение этой задачи не встречает непреодолимых трудностей. Используя образцы достаточно большой толщины и изучая условия проникновения световых волн сквозь их толщу, всегда есть возможность выявить свойства самого массивного материала и с уверенностью освободиться от искажений, вносимых его поверхностными слоями. Совершенно иным оказывается положение в случае металлов. Здесь приходится довольствоваться исследованием только их отражательной способности, т. е., в конечном счёте явлений, происходящих в весьма тонком поверхностном слое. Напомним, что толщина скин-слоя для большинства металлов в видимой области спектра исчисляется всего десятками ангстремов. Тем самым заведомо исключается возможность оптического исследования внутренних областей образца и на первый план выступают уже не свойства самого массивного вещества, а те искажения, которые характерны для его поверхностных слоёв. Вследствие этого получаемые результаты оказываются в высшей степени чувствительными к способу образования и обработки поверхности и с трудом поддаются теоретической интерпретации. Положение осложняется ещё тем, что аномальный характер скин-эффекта, свойственный большинству металлов в видимой области спектра, вообще

лишает содержания самую постановку задачи, ибо в поверхностном слое металла уравнения поля перестают быть линейными и вместе с тем теряется возможность характеризовать металл его оптическими постоянными (подробнее см. ¹).

Вполне естественно, что в поисках путей преодоления указанных трудностей многие экспериментаторы стали пытаться применять к металлам те же приёмы, что и для исследования прозрачных веществ, а именно обратились к исследованию металлов «на просвет». В настоящее время совершенно очевидно, что такие попытки были заранее обречены на неудачу. Действительно, для того чтобы образец обладал заметной прозрачностью, он должен представлять собой плёнку, толщина которой по порядку величины сравнима с толщиной скин-слоя и, в частности, много меньше средней длины свободного пробега электрона. Следовательно, и здесь исследование ограничивается поверхностными слоями и не может дать никаких сведений о свойствах массивного вещества.

Хотя это обстоятельство и не было в надлежащей мере оценено большинством экспериментаторов, что нередко сказывалось в необоснованной интерпретации полученных ими данных, оно не лишало исследование оптических свойств тонких металлических плёнок теоретического интереса. Помимо выяснения ряда вопросов, связанных с практическими применениями тонкослойных покрытий (например, в интерферометрии, в болометрах, в качестве фотокатодов), от него можно ожидать важных следствий и с точки зрения новых задач, поставленных перед металлооптикой развитием электронной теории металлов. Речь идёт об экспериментальной проверке теоретических выводов и определении постоянных, с которыми оперирует теория.

Однако и здесь наступило известное разочарование. Первые же эксперименты показали, что в тонких полупрозрачных плёнках металл обладает совершенно иными характеристиками, чем в массивных образцах и даже в их поверхностных слоях. Далее оказалось, что эти характеристики, крайне чувствительные к условиям образования слоя, вообще не могут быть согласованы с представлением о плёнке как о сплошном образовании. Тем временем были получены неопровержимые свидетельства того, что, действительно, полупрозрачные металлические слои имеют отчётливо выраженную гранулированную структуру. Таким образом, возникла новая задача — связать наблюдаемые оптические свойства со структурой плёнки и выяснить, какие сведения, относящиеся к образующему гранулы веществу (металлу), можно почерпнуть из их анализа. Краткому обзору современного состояния этого круга проблем и посвящена настоящая статья. При этом мы ограничимся рассмотрением только тех вопросов, которые имеют непосредственное отношение к теории оптических свойств гранулированных слоёв. Обзор экспериментальных данных о структуре слоёв и их оптических свойствах читатель найдёт например, в обзорах ^{2,3} и монографиях ^{4,5}.

Необходимость специального обзора основных представлений теории оптических свойств тонких металлических плёнок мы видим не только в том, что изучение этих свойств находится сейчас в центре внимания широкого круга исследователей, но и главным образом в том, что большинство исследователей при интерпретации экспериментальных данных продолжает пользоваться устарелыми теоретическими представлениями, что, разумеется, ведёт в конечном счёте к обесцениванию самих данных. Кроме того, мы хотим обратить внимание на ряд новых проблем, возникающих в связи с исследованием металлических плёнок как в области эксперимента, так и перед теоретической металлооптикой. В частности, перед последней встаёт задача исследования оптических свойств коллоидальных частиц металла, состоящих из немногих сотен или тысяч атомов. В этом направлении, имеющем фундаментальное значение для оптики коллоидов, пока сделано очень мало. Укажем также, что большинство из рассматриваемых ниже теоретических соображений относится не только к металлам, но и в равной мере к любым гранулированным покрытиям из сильно поглощающих веществ, например к адсорбированным слоям красителей.

2. СТРУКТУРА ПОЛУПРОЗРАЧНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЁВ И ВОПРОС ОБ ЭФФЕКТИВНЫХ ПАРАМЕТРАХ СЛОЯ

В настоящее время мы располагаем уже достаточно полными данными для того, чтобы обрисовать в общих чертах процесс формирования металлического покрытия на диэлектрике или другом металле в условиях катодного распыления или термической возгонки в вакууме. В соответствии с теоретическими предсказаниями Я. И. Френкеля⁶, подтверждаемыми многочисленными экспериментами, отложение слоя начинается только по достижении некоторой критической плотности атомарного пучка, облучающего покрываемую поверхность. При этом отложение осадка начинается внезапно с образования многочисленных изолированных друг от друга гранул сравнительно большого размера (несколько десятков ангстрем в диаметре). Количество, форма и начальные размеры гранул зависят от природы напыляемого металла и условий его напыления (температура, чистота поверхности, плотность и угол наклона атомарного пучка и т. д.). Гранулы некоторых металлов, таких, как серебро, золото, олово, имеют примерно сферическую форму, тогда как у других металлов (например, цинк, кадмий) они сразу же приобретают отчётливо выраженное кристаллическое граниение.

Таким образом, в начальной стадии металл отлагается на поверхности в виде двухмерного коллоида. В дальнейшем, по мере увеличения количества осаждённого материала, растут размеры, но не число гранул (не возникает новых центров кристаллизации). В результате при некоторой «критической» толщине слоя гранулы

приходят в соприкосновение друг с другом, и начинается процесс их слияния. При этом слой приобретает рыхлую пористую структуру, соответствующую двумерному гелю. Почти одновременно с преобразованием двумерного коллоида в двумерный гель начинается отложение следующих ярусов частиц, т. е. преобразование двумерного геля в трёхмерный. Этот процесс сопровождается уплотнением покрытия, что ведёт (при дальнейшем отложении металла) к образованию сплошного слоя, постепенно, по мере увеличения его толщины, приобретающего свойства массивного металла. Как правило, прозрачность слоя теряется гораздо раньше, чем завершается этот процесс уплотнения. Отметим, что преобразование гранулярной структуры в сплошную сопровождается вытеснением различных загрязняющих металл примесей, неизбежно присутствующих (и, повидимому, в обильных количествах) в гранулярной стадии отложения слоя. Вместе с тем нередко происходит и перестройка кристаллической структуры металла.

Формирование слоя, как правило, не завершается с прекращением процесса напыления, а затягивается нередко на длительное время, в течение которого структура слоя претерпевает дальнейшие необратимые изменения (старение), повидимому, родственные криппу и усугубляющие неравномерность распределения материала по поверхности. Значительные и довольно быстрые изменения, видимо, коррозионного типа, претерпевают металлические слои при вынесении их из вакуума на воздух.

Таким образом, достаточно тонкие (полупрозрачные) металлические плёнки отнюдь не представляют собой однородного слоя металла, и их оптические свойства должны целиком определяться характером рассеяния света на гранулах. Однако размеры частиц и их взаимные расстояния гораздо меньше длины световой волны (обычно они измеряются десятками, реже сотнями ангстремов), т. е. с оптической точки зрения слой выступает как квазиоднородное (но только в двух измерениях!) образование. Это сказывается, например, в том, что рассеяние света на слое крайне мало. Вместе с тем это означает, что эффективное поле, в котором находятся частицы, должно существенно отличаться от поля облучающей слой волны.

При исследовании оптических свойств такого гранулированного слоя прежде всего возникает вопрос: в какой мере возможно моделировать его при помощи однородного слоя с некоторыми эффективными параметрами — показателями преломления ($n_{эф}$) и поглощения ($\chi_{эф}$) и толщиной ($t_{эф}$)? В большинстве работ, посвящённых оптике металлических плёнок, возможность такого моделирования, т. е. подыскания значений $n_{эф}$, $\chi_{эф}$ и $t_{эф}$, при которых однородный слой был бы в оптическом отношении полностью эквивалентен реальной металлической плёнке, считается само собой разумеющейся и не требующей обсуждения. Однако такая точка зрения совершенно лишена оснований. В теории многослойных покрытий (см., например, ⁷⁾ доказывается,

что произвольная слоистая среда может быть моделирована, но не однослойным, а двухслойным покрытием, причём для различных углов падения параметры модели могут быть различными. С другой стороны, имеются многочисленные экспериментальные факты, говорящие о невозможности моделирования реальной металлической плёнки при помощи одиночного однородного слоя. Прежде всего об этом свидетельствует хорошо известная многим экспериментаторам невозможность согласовать между собой эффективные оптические постоянные одной и той же плёнки, определяемые на основании различных её оптических свойств (коэффициенты прозрачности и отражения, фазовые сдвиги и их угловые зависимости). Так, например, по данным Гарриса и Лэба⁸, значения $n_{эф}$ и $\chi_{эф}$ для плёнки золота, вычисленные с использованием данных об её отражательных способностях с различных сторон слоя, резко расходятся между собой. Точно так же вычисления $t_{эф}$, произведённые Абелесом⁹ для одной и той же плёнки, но с использованием данных об её оптических свойствах в различных участках спектра, привели его к значениям, различающимся в несколько раз. Число подобных известных из литературы примеров весьма велико, однако специальной проверки применимости однослойной модели до сих пор не производилось и ею продолжают пользоваться почти повсеместно. Поэтому целесообразно вкратце напомнить основные выводы, полученные с её помощью, тем более, что в дальнейшем нам неоднократно придётся пользоваться связанными с ней представлениями.

Уже давно установлено, что оптические свойства тонкой металлической плёнки сильнее всего и довольно своеобразно зависят от её толщины t . Однако само понятие толщины применительно к гранулированному слою теряет свою непосредственную определённую и нуждается в дополнительных оговорках. Точнее говоря, возникает необходимость установить однозначное соответствие между значениями t , измеряемыми различными методами. Что же касается выбора того или иного из этих значений, как основного, то он должен определяться в конечном счёте требованием, чтобы способ измерения t соответствовал способу использования этой величины.

Для целей теоретического анализа наибольшей определённости, повидимому, можно достичь, если под толщиной слоя понимать ту толщину, t_v , которую имел бы слой, если бы то же количество металла было равномерно распределено по поверхности с плотностью, равной плотности массивного металла (ρ_m). Это значение t_v может быть измерено путём прямого или косвенного взвешивания слоя и равно объёму массивного металла, затраченного на покрытие единицы площади подстилающей поверхности (но не суммарному объёму всех гранул на этой площади, ибо плотность металла в гранулах ρ может отличаться от ρ_m).

Разумеется, t_v будет совпадать с эффективной толщиной $t_{эф}$ моделирующего слоя только в том случае, когда слой действительно

образует сплошную структуру с $\rho = \rho_m$, т. е. только для достаточно толстых (непрозрачных) слоёв — обычно при $t \geq 400 \div 500 \text{ \AA}$. Для тонких гранулированных слоёв следует ожидать существенного различия между t_b и $t_{\text{эф}}$. Степень этого различия удобно характеризовать величиной $q = \frac{t_b}{t_{\text{эф}}}$, которую впредь мы будем называть «фактором заполнения». Наблюдаемый в действительности характер зависимости q от $t_{\text{эф}}$ для слоёв золота^{10, 11} и серебра^{12, 13} показан на рис. 1.

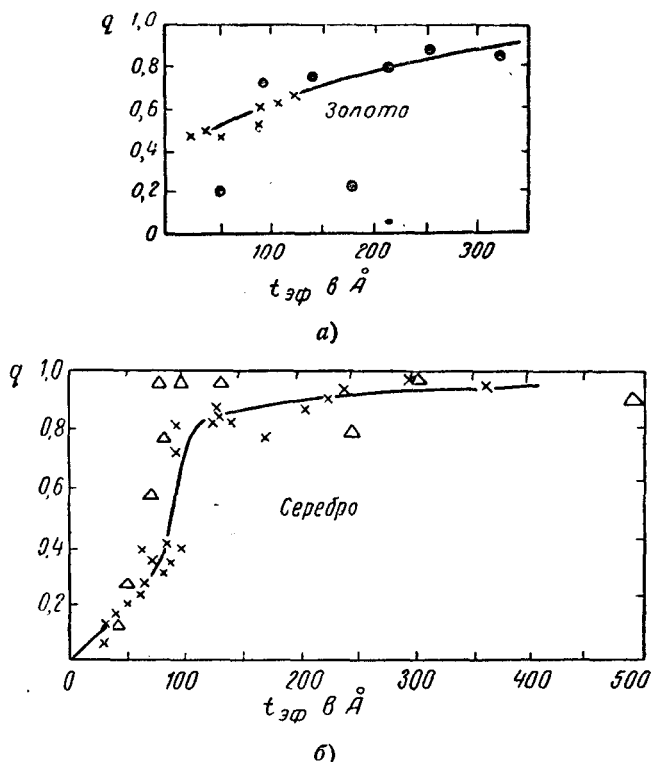


Рис. 1. Зависимость фактора заполнения q от эффективной толщины слоя $t_{\text{эф}}$: а — золото (крестики — данные Шоппера¹⁰, кружки — данные Мале¹¹), б — серебро (крестики — пересчёт данных Филина¹², треугольники — пересчёт данных Исигуро и Кувабара¹³).

Отметим, что данные различных авторов существенно расходятся, что вполне естественно, если учесть структурные различия исследованных ими плёнок, обусловленные нетождественностью технологии их изготовления (см., например,¹⁴), а также неопределённость самих величин $t_{\text{эф}}$, вычисляемых на основе совершенно различных исходных

данных (прозрачность и отражательная способность в одних работах и фазовые сдвиги — в других). Поэтому рис. 1 следует рассматривать только как ориентировочный, позволяющий судить о характере процесса уплотнения слоя, но не описывающий его количественно. Сказанное необходимо иметь в виду при сопоставлении теоретических ожиданий с экспериментом.

Определению эффективных оптических постоянных $n_{\text{эф}}$ и $\kappa_{\text{эф}}$ для плёнок, изготовленных из различных металлов в различных условиях, посвящено много работ (см. ²⁻⁵). Основной вывод, который можно сделать из их анализа, состоит в том, что эти величины, существенно варьирующие в зависимости от технологии изготовления плёнки и от метода определения самих постоянных, претерпевают сильные и, в общем, закономерные изменения в функции толщины слоя и что их спектральные зависимости, опять-таки различные для слоёв различной толщины, имеют мало общего со спектральными зависимостями оптических постоянных исходного материала.

Если отвлечься от разброса значений, связанного с различиями в индивидуальности самих плёнок и методов их измерения, то наблюдается отчётливая тенденция к уменьшению $\kappa_{\text{эф}}$ и росту $n_{\text{эф}}$ по мере уменьшения t . Это иллюстрируется рис. 2, убедительно свидетельствующим, что при $t \leq 100 \text{ \AA}$ вещество плёнки теряет металлические и приобретает полупроводниковые и даже диэлектрические свойства.

Любопытно отметить, что к аналогичному результату приводят и измерения электропроводности тонких плёнок³. Однако в последнем случае решающим фактором является, повидимому, не изменение свойств самого вещества, а увеличение роли контактов между гранулами.

Весьма важно то, что значительные (в 1,5—2 раза) изменения эффективных оптических постоянных происходят при сравнительно незначительных изменениях $t_{\text{эф}}$. Нет никаких оснований полагать, что в мелких гранулах диаметром в десятки ангстрем, т. е. состоящих из немногих тысяч атомов, металл имеет те же оптические характеристики, что и в массивных образцах. Целый ряд факторов, таких, как зависимость длины свободного пробега электронов от размеров образца, гипертрофирование роли поверхностных энергетических уровней, присутствие неизбежных загрязнений, нарушающих структуру металла, наличие мощных поверхностных сил и т. д., должен вести

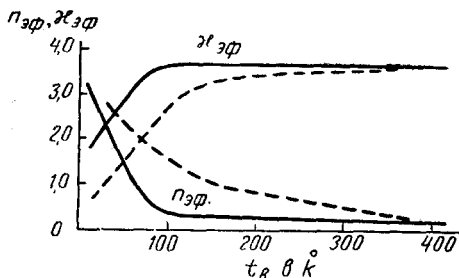


Рис. 2. Зависимость эффективных показателей преломления и поглощения серебряной плёнки от её толщины $t_{\text{в}}$ по данным Исигуро и Кувабара¹³.

к радикальному их изменению. Вместе с тем, однако, все эти изменения должны, в основном, происходить при распаде массивного материала на гранулы, тогда как при сравнительно малых изменениях размеров самих гранул их можно ожидать лишь в весьма незначительной мере. Тем самым мы неизбежно приходим к выводу, что зависимость $n_{эф}$ и $\chi_{эф}$ от $t_{эф}$ не может быть отнесена за счёт изменения свойств самого образующего гранулы вещества и что эффективные значения $n_{эф}$ и $\chi_{эф}$ никоим образом нельзя отождествлять с оптическими постоянными самого металла.

3. ТЕОРИЯ «ИСКУССТВЕННОГО ДИЭЛЕКТРИКА» МАКСВЕЛЛ-ГАРНЕТТА

Ещё задолго до того, как гранулярность покровных металлических слоёв была достоверно обнаружена при помощи электронного микроскопа, своеобразная окраска металлических плёнок навела ряд исследователей¹⁵⁻¹⁸ на мысль об их коллоидальной структуре. Первая теория оптических свойств коллоидальных растворов была разработана и применена к использованию оптических свойств полупрозрачных металлических плёнок Максвелл-Гарнеттом¹⁹.

Основная идея Максвелл-Гарнетта состояла в том, что достаточно малые коллоидальные частицы металла можно, подобно молекулам диэлектрика, рассматривать как диполи. Поэтому среда с беспорядочно вкрапленными в неё металлическими включениями должна вести себя, как обыкновенный диэлектрик, но с изменённым показателем преломления. Справедливость самой идеи не подлежит сомнению, и в настоящее время она получила достаточно подробное развитие в теории так называемых «искусственных диэлектриков», широко применяемых в радиотехнике. При этом развитии теории, учитывающей ряд эффектов (например, эффект Холла), существенных для радиодиапазона, не коснулось выводов, относящихся к видимой области света. Поэтому первоначальная теория Максвелл-Гарнетта полностью сохраняет своё значение, во всяком случае в той мере, в какой можно пренебрегать индуцируемыми у металлических частиц электрическими и магнитными моментами высшей мультипольности.

Как известно, учёт высших мультиполей может быть произведён на основе теории дифракции на шаре, развитой Ми. Это послужило поводом к тому, что в литературе получило распространение ошибочное противопоставление теорий Ми и Максвелл-Гарнетта. В действительности названные теории относятся к совершенно различным явлениям. Теория Ми ограничивается рассмотрением рассеяния света на единичной частице, тогда как теория Максвелл-Гарнетта, исходя из представления о релеевском рассеянии, учитывает взаимное облучение частиц, т. е. является теорией распространения света в среде с дипольно рассеивающими частицами и, следовательно, принадлежит к числу теорий дисперсии. В более общем виде, с учётом мульти-

польного рассеяния, теория распространения света в рассеивающих средах была развита Г. В. Розенбергом^{20, 21}. Однако применительно к тонким металлическим плёнкам учёт эффектов Ми, как показывает прямой расчёт²², не может привести к поправкам, превышающим несколько процентов, т. е. при существующем состоянии теории является излишним.

Если занимаемый коллоидом объём имеет во всех трёх измерениях размеры, намного превышающие расстояния между коллоидальными частицами, и если последние несравненно меньше длины световой волны, то, следуя Максвелл-Гарнетту, можно воспользоваться формулой Лорентц-Лоренца, т. е. положить, что эффективная комплексная диэлектрическая проницаемость коллоидальной среды равна

$$\varepsilon_{\text{эф}} = n_{\text{эф}}^2 = 1 + \frac{4\pi N' a}{1 - \frac{4\pi}{3} N' a}, \quad (2)$$

где

$$\alpha = \frac{n'^2 - 1}{n'^2 + 2} a^3 \quad (3)$$

— поляризуемость металлических шариков, имеющих радиус a , n' — комплексный показатель преломления металла в гранулах, N' — число частиц в единице объёма коллоида, и предполагается, что частицы металла взвешены в воздухе. Учёт диэлектрической проницаемости среды, в которой взвешены частицы, не представляет труда и также был выполнен Максвелл-Гарнеттом. Если плотность металла в гранулах равна ρ , то общий объём массивного металла, распылённый в единице объёма коллоида, т. е. фактор заполнения q , очевидно, равен

$$q = \frac{4\pi}{3} N' a^3 \frac{\rho_m}{\rho}, \quad (4)$$

откуда

$$n_{\text{эф}}^2 = (n_{\text{эф}} - i\kappa_{\text{эф}})^2 = 1 + \frac{3 \frac{\rho}{\rho_m} q \frac{n'^2 - 1}{n'^2 + 2}}{1 - \frac{\rho}{\rho_m} q \frac{n'^2 - 1}{n'^2 + 2}}. \quad (5)$$

Иными словами, эффективные оптические постоянные коллоида зависят исключительно от фактора заполнения q и характеристик вещества, образующего частицы (ρ , n'), но не зависят ни от концентрации, ни от размеров частиц в отдельности. Это, в частности, исключает необходимость учитывать распределение частиц по размерам, что разумеется, связано с пренебрежением мультипольными эффектами. Далее, из (5) следует, что резонансный характер зависимости $n_{\text{эф}}$ от толщины пленки обусловлен не дипольным резонансом, а резонансным характером взаимного влияния частиц.

Максвелл-Гарнетт полагает, что свойства металла при его раздроблении на гранулы не изменяются, т. е. $\rho = \rho_m$ и $n' = n$, и рассматривает однородный покровный слой толщины $t_{эф}$, изготовленный из вещества с комплексным показателем преломления $n_{эф}$, определенным выражением (5). Иными словами, здесь опять-таки используется моделирование реального металлического слоя однородным однослойным покрытием, эффективные параметры которого на этот раз являются известными функциями фактора заполнения q . Тем самым теория Максвелл-Гарнетта уже в исходных предположениях страдает всеми пороками однослойной модели.

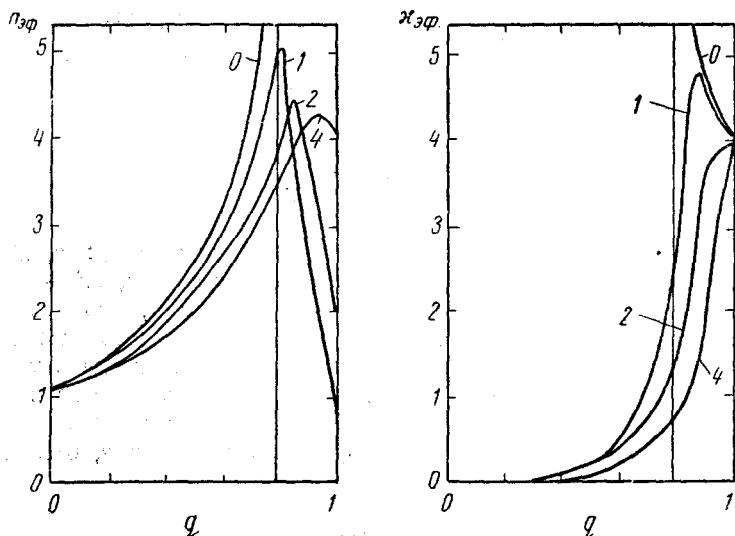


Рис. 3. Зависимости $n_{эф}$ и $k_{эф}$ от фактора заполнения q при $\kappa = 4$, $n = 0, 1, 2, 4$ (по Мале²³).

Характер зависимости $n_{эф}$ и $k_{эф}$ от q был рассчитан Мале²³ для $\kappa = 4$ и $n = 0, 1, 2, 4$. Полученные им кривые (рис. 3) показывают, что эффективные постоянные могут существенно отличаться от постоянных образующего вещества. В частности, металлические частицы при $q \leq 0,8$ образуют коллоид с типичными диэлектрическими свойствами.

Пользуясь (5), нетрудно показать¹⁴, что

$$\left. \begin{aligned} 2n_{эф} k_{эф} &= \frac{6qB}{(1 - qA)^2 + 4q^2B^2}, \\ k_{эф}^2 - n_{эф}^2 &= 2 - \frac{3(1 - qA)}{(1 - qA)^2 + 4q^2B^2}, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

где

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{(x^2 - n^2 - 1)(x^2 - n^2 - 2) - 4n^2x^2}{(x^2 - n^2 - 2)^2 + 4n^2x^2}, \\ B &= \frac{3nx}{(x^2 - n^2 - 2)^2 + 4n^2x^2}. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Прямое дифференцирование выражений (6) приводит к выводу, что зависимость $n_{\text{эф}} x_{\text{эф}}$ (а следовательно, и поглощательной способности слоя) от q , т. е. в конечном счёте от t , имеет максимум при условии

$$A^2 + 4B^2 > 1, \quad (8)$$

причём, если $B \ll A$, этот максимум располагается при $q = \frac{1}{A}$ и пропорционален $\frac{1}{qB}$. Сопоставление этих выводов с данными о зависимости поглощательной способности плёнок различных металлов от их толщины и длины волны показало^{14,24-26}, что имеет место качественное согласие. Максимумы на кривых зависимости поглощательной способности плёнки от её толщины наблюдаются только в тех случаях, когда выполняется условие (8), и их положение и высота зависят от длины волны примерно так, как этого требует теория.

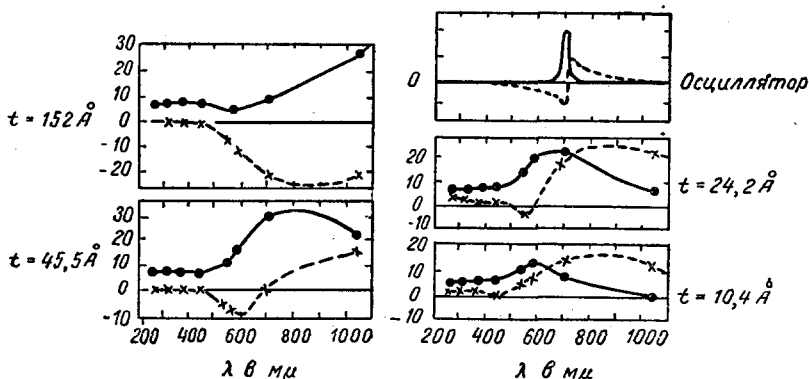


Рис. 4. Сопоставление спектральных зависимостей величин $2n_{\text{эф}} x_{\text{эф}}$ (сплошные кривые) и $n_{\text{эф}}^2 - x_{\text{эф}}^2$ (пунктирные кривые) для осциллятора и слоев золота различной толщины по данным Гооса²⁴.

Таким образом, теория Максвелл-Гарнетта позволяет составить качественно верное представление об оптических свойствах тонкослойных покрытий. Это убедительно свидетельствует о том, что основным фактором, определяющим эти свойства, является гранулярность, причём на первый план отчётливо выступают резонансные эффекты.

Последнее иллюстрируется, например, рис. 4, заимствованным из работы Давида²⁶ и представляющим собой сопоставление спектраль-

ных зависимостей величин $2n_{\text{эф}} \chi_{\text{эф}}$ и $n_{\text{эф}}^2 - \chi_{\text{эф}}^2$, вычисленных по данным Гооса²⁴ для слоёв золота различной толщины, с соответствующими кривыми для осциллятора. Следует отметить, что на существование, а также решающую роль резонансных явлений было обращено внимание ещё в ранних работах Косоногова¹⁶ и Вуда¹⁷.

Однако, правильно выявляя природу оптических «аномалий», свойственных тонким слоям металлов, теория Максвелл-Гарнетта не даёт их количественного объяснения.

На рис. 5 сопоставлены рассчитанные по теории Максвелл-Гарнетта и определённые из эксперимента зависимости $n_{\text{эф}} \chi_{\text{эф}}$ и

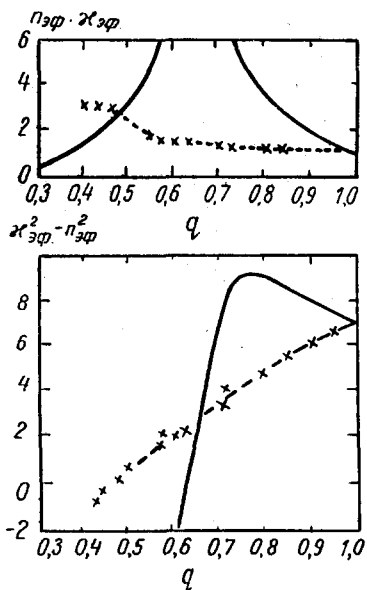


Рис. 5. Сопоставление зависимостей $n_{\text{эф}} \chi_{\text{эф}}$ и $\chi_{\text{эф}}^2 - n_{\text{эф}}^2$ от q , вычисленных из экспериментальных данных и по теории Максвелл-Гарнетта для золота по данным Шоппера¹⁰.

$\chi_{\text{эф}}^2 - n_{\text{эф}}^2$ от q для плёнок золота¹⁰. Сличение этих кривых свидетельствует о полном отсутствии количественного согласия. Впрочем, такого согласия трудно было и ожидать. Мы уже говорили выше о том, что оптические свойства металла в гранулированном состоянии должны быть иными, чем в массивных образцах, а также о неприменимости модели однородного слоя к реальным металлическим покрытиям. Однако наиболее существенной, на наш взгляд, является несостоятельность основной предпосылки теории Максвелл-Гарнетта

о применимости формулы Лорентц-Лоренца. Условие её применимости в данном случае сводится к требованию трёхмерности коллоида, т. е. к тому, чтобы толщина плёнки была много больше расстояний

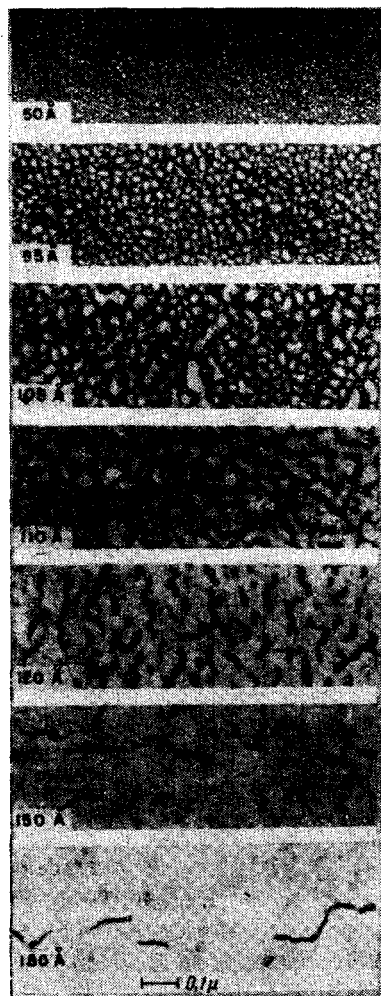


Рис. 6. Электронные микрофотографии слоёв серебра различной толщины¹⁴.

между частицами. В действительности, однако, при $t \leq 100 \text{ Å}$ мы имеем дело с двухмерным коллоидом, о чём наглядно свидетельствует, например, рис. 6, представляющий собой серию электронных

микрофотографий серебряных покрытий различной толщины¹⁴. Однако, прежде чем обратиться к выяснению путей преодоления этой ограниченности теории Максвелл-Гарнетта, нам необходимо вкратце остановиться на попытках учесть несферичность формы коллоидальных частиц.

4. ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ ЧАСТИЦ^{26,10}

Вопрос о влиянии формы частиц на оптические свойства слоя возник именно как попытка подправить теорию Максвелл-Гарнетта с целью достичь лучшего согласия с экспериментом. Не располагая сколько-нибудь надёжными данными о действительной форме частиц, Давид²⁶ предположил, что последние представляют собой не шарики, но эллипсоиды вращения с осью симметрии, расположенной нормально к поверхности слоя. Поляризуемость такого эллипсоида в условиях, когда электрический вектор световой волны перпендикулярен или параллелен оси симметрии эллипсоида, может быть записана в виде

$$\alpha = \frac{1}{4\pi} \frac{n'^2 - n_0^2}{\frac{n'^2 - n_0^2}{n_0^2} f + 1} v, \quad (9)$$

где n' — комплексный показатель преломления образующего частицу вещества, n_0 — показатель преломления окружающей среды, v — объём

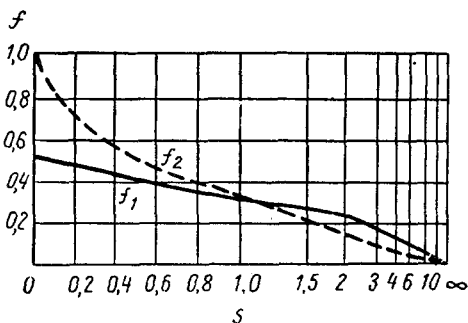


Рис. 7. Зависимости величины f от соотношения s осей эллипсоида: f_1 — электрический вектор волны перпендикулярен к оси вращения эллипсоида, f_2 — электрический вектор волны параллелен оси вращения эллипсоида.

частицы и f — параметр, однозначно зависящий от отношения s длины оси вращения эллипсоида к длине перпендикулярной к ней оси. Зависимости f от s для волны, электрический вектор которой направлен вдоль и поперёк оси вращения эллипсоида, показаны на рис. 7.

Давид отчётливо представлял себе двухмерный характер задачи о покровной плёнке и необходимость отказа от формулы Лорентц-Лоренца. Однако он пошёл по этому пути слишком далеко, совершенно пренебрегая взаимным влиянием ча-

стиц, т. е. отличием эффективного поля от поля облучающей слой волны. При сравнительно плотной упаковке частиц в слое такое пренебрежение, как мы увидим ниже, недопустимо. Вместе с тем Давид не понял, что двухмерность структуры несовместима с представлением

о сплошном покровном слое, обладающем некоторыми эффективными оптическими постоянными. Поэтому поставленная и решённая им задача по существу не относится к двухмерному коллоиду, а сводится к определению $n_{\text{эф}}$ и $\kappa_{\text{эф}}$ трёхмерной среды, представляющей собой взвесь ориентированных, но не взаимодействующих между собой эллипсоидальных частиц.

В этих предположениях

$$n_{\text{эф}}^2 - n_0^2 = 4\pi N', \quad (10)$$

где N' — число частиц в единице объёма, или, используя (9) и вспоминая, что фактор заполнения q в данном случае равен (если $\rho = \rho_m$)

$$q = N'v, \quad (11)$$

имеем:

$$n_{\text{эф}}^2 - n_0^2 = \frac{n'^2 - n_0^2}{\frac{n'^2 - n_0^2}{n_0^2} f + 1} q. \quad (12)$$

Таким образом, в формулу, помимо q , вошёл ещё один параметр f , характеризующий форму частиц и за незнанием последней выполняющий роль подгоночного параметра.

Шоппер¹⁰ экспериментально определил эффективные параметры и фактор заполнения для нескольких слоёв золота и, полагая $n_0 = 1$ (воздух), вычислил для каждого из слоёв значение параметра f , используя действительную часть равенства (12) (т. е. значения $\frac{1}{q} (n_{\text{эф}}^2 - \kappa_{\text{эф}}^2)$), и значения n и κ для массивного металла. Однако подстановка этих значений в мнимую часть равенства (12) показала, что рассчитанные таким способом величины $n_{\text{эф}}$ $\kappa_{\text{эф}}$ не соответствуют тому, что получается из экспериментальных данных. С целью улучшить согласие с экспериментом Шоппер учёл зависимость f от ориентации частиц, введя (без надлежащего обоснования) функцию распределения частиц по углам в виде

$$g(f) df = \text{const} \cdot f \exp\left(-\frac{f^2}{\bar{f}^2}\right) df,$$

где \bar{f} — параметр, характеризующий положение максимума распределения, а постоянная определяется из условия нормирования. Вычисляя, далее, статистическое среднее от правой части выражения (12) и сопоставляя его действительную часть с полученными из эксперимента значениями $(n_{\text{эф}}^2 - \kappa_{\text{эф}}^2 - 1)$, Шоппер находил \bar{f} для каждого из слоёв, а затем, используя эти значения, вычислял величину $\frac{1}{q} n_{\text{эф}} \kappa_{\text{эф}}$. Сопоставление полученных таким способом значений этой величины с её значениями, рассчитанными непосредственно из экспериментальных данных, показано на рис. 8. На первый взгляд согласие кажется более чем удовлетворительным, но при ближайшем рассмотрении

обнаруживается, что расхождения весьма велики и не могут быть устранены без полного разрушения согласия в действительной части равенства (12). При этом следует также учесть, что произведение $n_{\text{эф}} \kappa_{\text{эф}}$ гораздо менее чувствительно к изменениям толщины плёнки, чем каждый из сомножителей в отдельности. Таким образом, теория

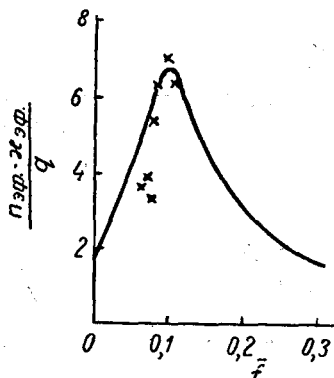


Рис. 8. Сопоставление экспериментально наблюдаемой зависимости $\frac{1}{q} n_{\text{эф}} \kappa_{\text{эф}}$ от фактора формы \bar{f} (по данным Шоппера) с теоретически ожидаемой.

Давида — Шоппера, выявив большое значение и характер влияния формы частиц на оптические свойства слоя, никак не может претендовать на количественное объяснение последних. Отметим, что резонансный характер зависимости $n_{\text{эф}}$ от t , согласно Давиду — Шопперу определяется уже не взаимодействием частиц, а дипольным резонансом на изолированных частицах (резонансным характером зависимости поляризуемости частиц от их формы).

Знание f (или \bar{f}) позволило Шопперу определить при помощи графика рис. 7 отношение s , т. е. форму частиц. При этом он получил, что частицы золота в среднем имеют сильно приплюснутую форму ($s \cong -\frac{1}{8}$).

Результат этот трудно совместим с данными электроно-микроскопического и электронографического исследования слоёв золота. Хотя имеется целый ряд указаний на приплюснутость частичек золота, образующих слой, однако она, по видимому, очень невелика и возникает преимущественно в процессе их слияния в двухмерный гель. Что же касается диапазона толщины, в котором частички можно рассматривать как изолированные друг от друга, т. е. применять теорию Давида — Шоппера, то в нём частички золота имеют, по всей видимости, форму, лишь незначительно отличающуюся от сферической. Таким образом, этот результат Шоппера следует отнести к числу фактов, свидетельствующих скорее о недостаточности теории, чем об её успехах.

5. ОТКАЗ ОТ МОДЕЛИ ОДНОРОДНОГО ПОКРОВНОГО СЛОЯ И ТЕОРИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВУХМЕРНОГО КОЛЛОИДАЛЬНОГО ПОКРЫТИЯ

Необходимость отказа от моделирования двухмерного покровного слоя однородным трёхмерным и невозможность приписывать этому слою эффективные оптические постоянные впервые была отчётливо выявлена в связи с теорией переходного слоя на поверхности твёр-

дых тел или жидкостей. Наиболее полно теория поверхностного переходного слоя развита Д. В. Сивухиным²⁷, который показал, что оптические свойства такого слоя полностью характеризуются его удельной поляризуемостью, т.е. электрическим моментом единицы поверхности слоя, отнесённым к единичной напряжённости облучающей слой волны (в теории Д. В. Сивухина в качестве параметров слоя входят отношения компонент этой величины по осям координат и компонентам вектора поляризации среды, на которой покоится слой). Вместе с тем Д. В. Сивухин показал, что основной проблемой теории оптических свойств покровного слоя является вычисление эффективного поля, в котором находятся частицы, т.е. установление связи между поляризуемостью слоя как целого и поляризуемостью образующих его частиц. Решение этой задачи требует уже конкретных модельных представлений о структуре слоя и она не может быть решена в общем виде.

Поскольку теория Д. В. Сивухина относится только к переходным слоям, имеющим ту же природу, что и подстилающее вещество, и поскольку использованный им метод вычисления эффективного поля неприменим в случае гранулированных металлических покрытий, мы не станем здесь приводить подробностей и отошлём читателя к оригинальным работам.

Оптические свойства двухмерного коллоидального покрытия, имеющего иную природу, чем подстилающая среда, были рассмотрены Г. В. Розенбергом^{22, 20}.

В соответствии с данными электроно-микроскопических исследований металлических плёнок (см., например, рис. 6) частицы предполагались столь малыми, что можно ограничиться учётом только их дипольных моментов и полностью пренебречь эффектами Ми. Вместе с тем принималось, что поверхностная концентрация частиц N достаточно велика и расстояния между ними несравненно меньше длины световой волны. Это предположение имеет принципиальное значение, ибо позволяет рассматривать слой как квазиоднородную в его плоскости структуру, чем радикально упрощается математическая трактовка. Прямой подсчёт интерференции волн, рассеянных всеми частицами слоя в условиях, когда слой облучается плоской волной (точнее волной, излучённой бесконечно удалённым диполем), позволяет связать индуцированное излучение (рассеяние) слоя вперёд и назад со средней поляризуемостью частиц, их поверхностной концентрацией и величиной эффективного поля в слое ($E^{\text{эф}}$). Если слой расположен в плоскости $z = 0$ и плоскость падения совпадает с плоскостью yz , то компоненты напряжённости электрического поля волны, рассеянной слоем, равны

$$\left. \begin{aligned} E_x^{\text{расс}} &= E_x^{\text{эф}} \eta C_x \frac{1}{\cos \vartheta} e^{\mp ikz \cos \vartheta}, \\ E_y^{\text{расс}} &= (E_y^{\text{эф}} \eta C_y \cos \vartheta + E_z^{\text{эф}} \eta C_z \sin \vartheta) e^{\mp ikz \cos \vartheta}, \\ E_z^{\text{расс}} &= \left(E_z^{\text{эф}} \eta C_z \frac{\sin^2 \vartheta}{\cos \vartheta} + E_y^{\text{эф}} \eta C_y \sin \vartheta \right) e^{\mp ikz \cos \vartheta}, \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

где

$$\eta = \frac{2\pi N}{k^2} \quad (14)$$

— удельная поверхностная концентрация частиц,

$$C_{x, y, z} = -ik^3 \alpha_{x, y, z}, \quad (15)$$

$\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ — компоненты средней поляризуемости частиц по осям координат, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ — волновое число, ϑ — угол падения, положительный для волны, рассеиваемой вперёд, и отрицательный для отражённой слоем волны, а знак в экспоненте выбирается в соответствии с требованием, чтобы волна распространялась от слоя.

Расчёт эффективного поля в слое может быть осуществлён тремя принципиально различными методами. Во-первых, можно непосредственно подсчитать суммарное поле излучения всех диполей в том месте, где находится один из них, если предположить, что частицы расположены в слое хаотически и что каждая из них в среднем занимает в слое площадку величиной $\frac{1}{N}$. Во-вторых, можно считать, что трёхмерный коллоид представляет собой набор двумерных коллоидальных слоёв, отстоящих друг от друга на расстояние

$$2\xi = \frac{N}{N'} = \frac{4}{3\sqrt{\pi N}}, \quad (16)$$

где N' — объёмная концентрация частиц. К такому трёхмерному коллоиду применима формула Лорентц-Лоренца. Вынимая, далее, один из слоёв и учитывая интерференцию на образовавшейся щели, можно найти поле внутри щели и отражённую от неё волну в среде. Наконец, вновь вводя удаленный слой и налагая требование, чтобы рассеянные им волны, выйдя за пределы щели, гасили отражённую от неё волну, получаем выражение, связывающее эффективное поле в слое с полем облучающей его волны. (Тот же результат получается, если наложить слой на поверхность сплошной среды той же природы и принять, что влияние слоя сводится только к перемещению поверхности среды на расстояние 2ξ .²²) В-третьих, учитывая интерференцию облучающей и рассеянных волн, можно найти поглощение в слое, которое, очевидно, равно суммарному поглощению всех частиц, находящихся в эффективном поле, что опять-таки даёт возможность определить последнее, если известна средняя поглощательная способность отдельной частицы. Все эти методы согласно

приводят к выражениям

$$\left. \begin{aligned} E_x^{\text{эф}} &= \frac{E_{0s} e^{-iky \sin \vartheta}}{1 - \left(\frac{i\eta^{1/2}}{2\sqrt{2}} + \frac{1}{\cos \vartheta} \right) \eta C_x}, \\ E_y^{\text{эф}} &= \frac{E_{0p} \cos \vartheta e^{-iky \sin \vartheta}}{1 - \left(\frac{i\eta^{1/2}}{2\sqrt{2}} + \cos \vartheta \right) \eta C_y}, \\ E_z^{\text{эф}} &= \frac{E_{0p} \sin \vartheta e^{-iky \sin \vartheta}}{1 - \left(-\frac{i\eta^{1/2}}{\sqrt{2}} + \frac{\sin^2 \vartheta}{\cos \vartheta} \right) \eta C_z} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

где E_{0s} и E_{0p} — s - и p -компоненты напряжённости электрического поля облучающей слой волны в начале координат.

Подстановка (17) в (13) позволяет тогда найти s - и p -компоненты рассеянной слоем волны:

$$\left. \begin{aligned} E_s^{\text{расс}} &= P_s E_{0s} e^{\mp ikz \cos \vartheta - iky \sin \vartheta}, \\ E_p^{\text{расс}} &= (P_{p1} \pm P_{p2}) E_{0p} e^{\mp ikz \cos \vartheta - iky \sin \vartheta}, \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

где

$$\left. \begin{aligned} P_s &= \frac{\eta C_x}{\cos \vartheta - \eta C_x \left(1 + \frac{i\eta^{1/2} \cos \vartheta}{2\sqrt{2}} \right)}, \\ P_{p1} &= \frac{\eta C_z \sin^2 \vartheta}{\cos \vartheta - \eta C_z \left(\sin^2 \vartheta - \frac{i\eta^{1/2} \cos \vartheta}{\sqrt{2}} \right)}, \\ P_{p2} &= \frac{\eta C_y \cos^2 \vartheta}{\cos \vartheta - \eta C_y \left(\cos^2 \vartheta + \frac{i\eta^{1/2} \cos \vartheta}{2\sqrt{2}} \right)}, \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

и знаки $+$ и $-$ относятся соответственно к волнам, рассеянным слоем вперёд и назад.

Пока мы рассматривали двухмерный коллоид в отсутствии подстилающей поверхности. Влияние последней нетрудно учесть, если вспомнить о квазиоднородности слоя в его плоскости. Поскольку частицы просто рассыпаны по поверхности, следует считать, что центр слоя отстоит от поверхности на расстояние ξ , равное среднему радиусу частицы (или среднему значению длины, перпендикулярной

к поверхности оси эллипсоида вращения, если приписывать частицам несферическую форму; вследствие симметрии условий следует полагать, что в среднем $C_x = C_y$ и ось симметрии эллипсоида нормальна к поверхности). Тогда, учитывая граничные условия на поверхности подстилающей среды и то обстоятельство, что слой облучается не только падающей волной, но и волной, отражённой от этой поверхности, получаем для амплитудных коэффициентов прозрачности (τ) и отражения (r) покрытия (для s - и p -компонент световой волны) выражения

$$\left. \begin{aligned} r_s &= \frac{r_{s0}(1 + 2P_s) + P_s e^{2ik\xi \cos \vartheta}}{1 - r_{s0}P_s e^{-2ik\xi \cos \vartheta}}, \\ r'_s &= \frac{-r_{s0} + P_s e^{-2ik\xi \cos \vartheta}}{1 - r_{s0}P_s e^{-2ik\xi \cos \vartheta}}, \\ \tau_s &= \tau_{s0} \frac{1 + P_s}{1 - r_{s0}P_s e^{-2ik\xi \cos \vartheta}} = \frac{\tau_{s0}}{\tau'_{s0}} \tau'_s, \\ r_p &= \frac{(1 + P_{p1} + P_{p2})^2}{1 - r_{p0}(P_{p1} - P_{p2})e^{-2ik\xi \cos \vartheta}} + (P_{p1} - P_{p2})e^{2ik\xi \cos \vartheta}, \\ r'_p &= \frac{-r_{p0} + (P_{p1} - P_{p2})e^{-2ik\xi \cos \vartheta}}{1 - r_{p0}(P_{p1} - P_{p2})e^{-2ik\xi \cos \vartheta}}, \\ \tau_p &= \tau_{p0} \frac{1 + P_{p1} - P_{p2}}{1 - r_{p0}(P_{p1} - P_{p2})e^{-2ik\xi \cos \vartheta}} = \frac{\tau_{p0}}{\tau'_{p0}} \tau'_p, \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

где r_{s0} , r_{p0} , τ_{s0} и τ_{p0} — френелевы коэффициенты отражения и прозрачности для s - и p -компонент при отсутствии покрытия и штрихом отмечены, как обычно, величины, соответствующие облучению слоя со стороны подстилающей поверхности.

Переход от амплитудных коэффициентов прозрачности и отражения к энергетическим может быть совершён по обычным формулам (если обрамляющие слои среды свободны от поглощения):

$$\left. \begin{aligned} &\text{коэффициенты отражения} \\ &R = rr^*, \quad R' = r'r'^*, \\ &\text{коэффициент прозрачности (по потоку)} \\ &T = n_0 \frac{\cos \vartheta'}{\cos \vartheta} \tau \tau^* = \frac{\cos \vartheta}{n_0 \cos \vartheta'} \tau' \tau'^*, \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

где n_0 — показатель преломления подстилающей среды и ϑ' — угол преломления в этой среде. Фазовые сдвиги могут быть вычислены из (20) обычным образом.

Теперь остаётся связать параметры P_s , P_{p1} и P_{p2} с толщиной слоя и оптическими постоянными вещества, образующего частицы. С этой целью введём обозначения

$$\left. \begin{aligned} a_1 + ib_1 &= \frac{v}{4\pi a_x} = \frac{v}{4\pi a_y}, \\ a_2 + ib_2 &= \frac{v}{4\pi a_z}, \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

где попрежнему v — средний объём частицы. Тогда, учитывая (14) и (15), находим:

$$\left. \begin{aligned} \eta C_x &= \eta C_y = -i \frac{k}{2} \frac{t_B}{a_1 + ib_1}, \\ \eta C_z &= -i \frac{k}{2} \frac{t_B}{a_2 + ib_2}, \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

где, по определению, весовая толщина слоя

$$t_B = Nv \quad (24)$$

(предполагается, что $\rho = \rho_*$).

Подставляя (23) в (13), находим:

$$\begin{aligned} P_s &= -\frac{i}{2} \frac{kt_B}{\left(a_1 - \frac{\eta^{1/2}}{4\sqrt{2}} kt_B\right) \cos \vartheta + i \left(b_1 \cos \vartheta + \frac{1}{2} kt_B\right)}, \\ P_{p1} &= -\frac{i}{2} \frac{kt_B \sin^2 \vartheta}{\left(a_2 + \frac{\eta^{1/2}}{2\sqrt{2}} kt_B\right) \cos \vartheta + i \left(b_2 \cos \vartheta + \frac{1}{2} kt_B \sin^2 \vartheta\right)}, \\ P_{p2} &= -\frac{i}{2} \frac{kt_B \cos^2 \vartheta}{\left(a_1 - \frac{\eta^{1/2}}{4\sqrt{2}} kt_B\right) \cos \vartheta + i \left(b_1 \cos \vartheta + \frac{1}{2} kt_B \cos^2 \vartheta\right)}. \end{aligned} \quad (25)$$

В соответствии с (9) для частичек, имеющих в среднем форму эллипсоида вращения вокруг нормальной к поверхности оси,

$$a_j + ib_j = f_j - \frac{1}{n^2 - 1}, \quad (26)$$

где зависимости f_j ($j = 1, 2$) от соотношения s осей эллипсоида показаны на рис. 7.

Таким образом, формулы (20), (25) и (26) позволяют связать оптические характеристики гранулированного покрытия с толщиной слоя t_B , удельной поверхностной концентрацией частиц η , формой

частиц (f_j), оптическими постоянными (n и κ) образующего их вещества, а также показателем преломления n_0 подстилающей среды при любых углах падения светового пучка. При этом из (25) видно, что роль взаимодействия частицы, сказывающегося в отличии эффективного поля в слое от поля облучающей волны, весьма велика и даже является определяющей в отношении ряда свойственных тонким слоям оптических аномалий.

Отметим также, что формулы (17) в случае двухмерного коллоида являются эквивалентом формулы Лоренц-Лоренца, относящейся к трёхмерному случаю. Переход от одной формулы к другой может быть осуществлён, если принять во внимание, что для трёхмерного коллоида, образованного частичками сферической формы, вкрапленными в среду с показателем преломления n_0 , эффективный показатель преломления определяется соотношением²²

$$n_{\text{эф}}^2 - n_0^2 = \frac{iP}{k\xi}, \quad (27)$$

где ξ определяется формулой (16), $P = P_s$ при условии $\cos \vartheta = 1$ и k — волновое число в среде с показателем преломления n_0 . В случае молекул формула (27) тождественна формуле Лоренц-Лоренца, в случае же коллоидальных частиц она содержит дополнительную поправку, оказывающую заметное влияние при уменьшении концентрации коллоида.

С целью сопоставления теоретических выводов с данными эксперимента Г. В. Розенбергом^{22, 20} был рассчитан случай нормального падения света на плёнку серебра при $\lambda = 5400 \text{ \AA}$. Поскольку, в соответствии с теорией Я. И. Френкеля и экспериментом канадских физиков²⁸, увеличение толщины плёнки не сопровождается изменением числа образующих её частиц, в основу расчётов было положено значение $N = 5,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, полученное непосредственным счётом частиц на верхней фотографии рис. 6, соответствующей, по данным¹⁴, $t \cong 50 \text{ \AA}$. Далее, поскольку ни форма частиц, ни оптические постоянные металла в мелкодисперсном состоянии неизвестны, постоянные a_1 и b_1 рассматривались как подгоночные параметры (единственные) и в соответствии с изложенными в разделе 2 соображениями считались независимыми от толщины. Это означало, что предполагалась независимость от толщины плёнки как формы частиц, так и оптических постоянных образующего их вещества.

Сопоставление велось с зависимостями от t прозрачности T , поглощательной способности A , отражательных способностей R и R' и соответствующих фазовых сдвигов α и α' при отражении, полученных для плёнок серебра Фостом²⁹, а также с зависимостью фазового сдвига при проникновении света сквозь серебряную плёнку (β) от t по данным Исигуро³⁰ — рис. 9—14 (пунктирные линии). Для выбора параметров a_1 и b_1 использовалось положение минимума

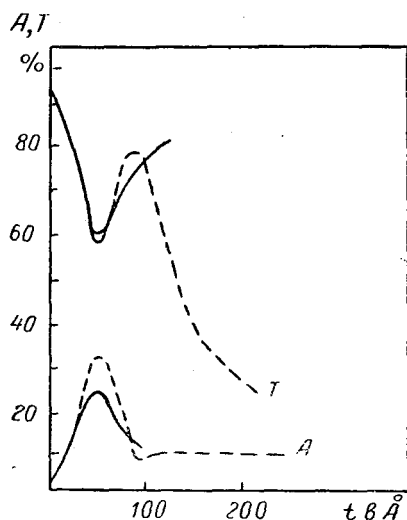


Рис. 9. Теоретическая и экспериментальная зависимости T и A от t для серебра при $\lambda = 5400 \text{ Å}$.

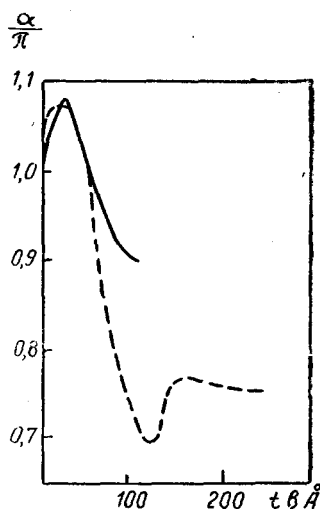


Рис. 11. Теоретическая и экспериментальная зависимости $\frac{\alpha'}{\pi}$ от t для серебра при $\lambda = 5400 \text{ Å}$.

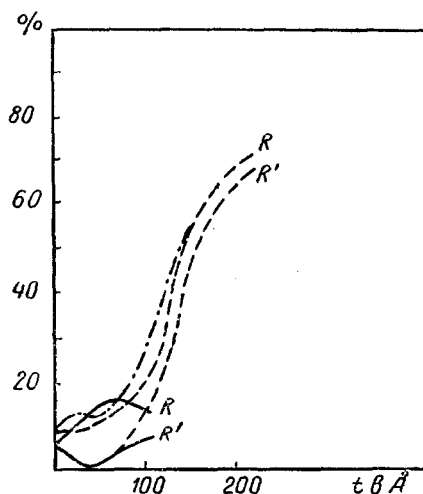


Рис. 10. Теоретические и экспериментальные зависимости R и R' от t для серебра при $\lambda = 5400 \text{ Å}$. Штрих-пунктирная кривая — данные Роуарда для $\lambda = 5720 \text{ Å}$.

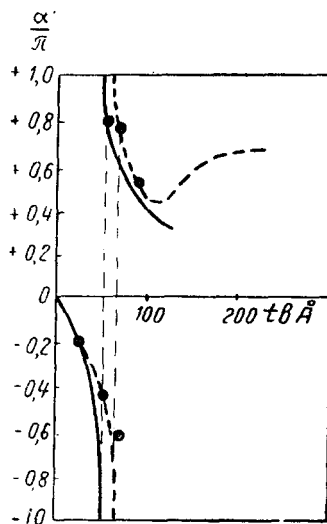


Рис. 12. Теоретическая и экспериментальная зависимости $\frac{\alpha'}{\pi}$ от t для серебра при $\lambda = 5400 \text{ Å}$.

кривой зависимости T от t и значение T в минимуме, причём для удобства расчётов полученные таким способом значения a_1 и b_1 были округлены и было принято

$$a_1 = 0,50, \quad b_1 = 0,25.$$

Что касается параметра ξ , характеризующего размеры слоя, то принималось, что в первом приближении частицы имеют сферическую форму, вследствие чего можно было положить ξ равным радиусу частиц, т. е.

$$k\xi = \left(\frac{3k}{2\eta} t\right)^{1/3}.$$

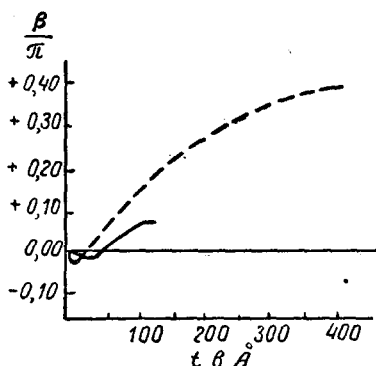


Рис. 13. Теоретическая (при $\lambda = 5400 \text{ \AA}$) и экспериментальная (при $\lambda = 5900 \text{ \AA}$) зависимости $\frac{\beta}{\pi}$ от t для серебра.

Показатель преломления подстилающей поверхности в соответствии с данными Фоста, полагался равным $n_0 = 1,56$. Дальнейшие расчёты производились без каких бы то ни

было дополнительных предположений. Полученные результаты показаны на рис. 9—14 сплошными линиями.

Сопоставление теоретических и экспериментальных кривых обнаруживает вполне удовлетворительное, не только качественное, но и количественное согласие для всех без исключения оптических свойств плёнок, особенно, если учесть, что значение N взято на основании электронной микрофотографии, относящейся к плёнке, изготовленной другим автором, и, следовательно, в несколько иных условиях. К этому следует добавить, что измерения Фоста велись с широкополосными светофильтрами и что значения t , указываемые Фостом и Исигурой, не совпадают с t_b . Резкие расхождения начинаются при $t > 80 \div 100 \text{ \AA}$, что вполне естественно, ибо при этих толщинах начинается слияние гранул и тем самым теряют свою силу основные предпосылки теории.

Весьма интересным является наличие «горба» на теоретической кривой зависимости R от t при отсутствии его на экспериментальной кривой Фоста. Такой горб наблюдался на кривых зависимости R от t при $\lambda \sim 5000 \text{ \AA}$ почти всеми авторами, не исключая Сеннета и Скотта, из работы которых заимствован рис. 6. (Данные оптических измерений Сеннета и Скотта были, очевидно, подвергнуты авторами какому-то пересчёту и поэтому непригодны для количественного сопоставления с теорией.) Поэтому следует полагать, что в данном случае Фост просто не заметил «горба» из-за широкополосности светофильтров, ибо при больших длинах волн «горб» исчезает. Для сравнения на рис. 10 штрих-пунктиром показаны ре-

зультаты измерения зависимости R от t по данным Роуарда³¹, свидетельствующие о наличии «горба».

Таким образом, мы вправе заключить, что свойственные тонким металлическим плёнкам своеобразные оптические аномалии, весьма разнообразные по своему характеру и различные для различных свойств ($R, R', T, \alpha, \alpha', \beta$), находят своё объяснение в особенностях рассеяния света двухмерным коллоидом, а отнюдь не в изменчивости оптических свойств самого вещества. Тем самым мы возвращаемся к вопросу, поставленному в начале статьи, — какие сведения можно получить о свойствах самого гранулированного вещества, исследуя оптические свойства гранулированных плёнок?

Прежде всего отметим, что вид кривых зависимости оптических характеристик плёнки от её толщины весьма чувствителен к изменению параметров a и b . Поэтому, если концентрация частиц N достаточно хорошо определена при помощи электронного микроскопа, а t_b — взвешиванием, то имеется возможность определить a_j и b_j с достаточно высокой точностью. В частности, в описанном выше случае отклонения a_1 и b_1 от принятых значений более чем на 0,05

являются абсолютно исключёнными. Далее, факторы f_1 и f_2 могут быть определены путём изучения угловой зависимости величин a_j и b_j . Тем самым могут быть получены оценки формы частиц, причём эти оценки, в свою очередь, могут быть проверены путём электроно-микроскопического исследования профиля плёнки. Всё это даёт основания надеяться, что комплексное исследование серии плёнок одного и того же металла, имеющих различные t_b , может дать надёжные сведения об оптических постоянных металла в мелкодисперс-

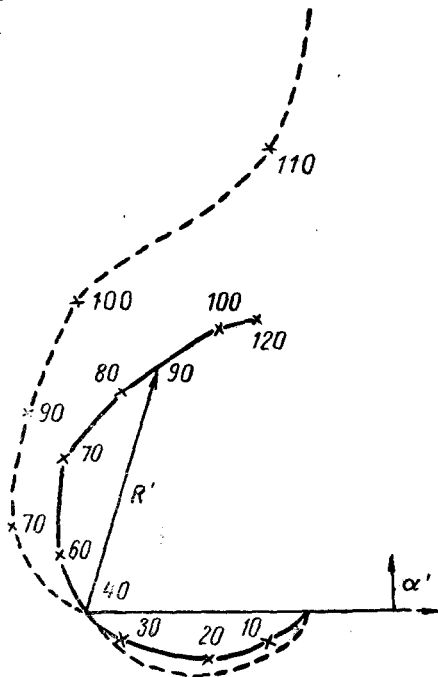


Рис. 14. Теоретическая и экспериментальная диаграммы зависимости отражательной способности со стороны подстилающей поверхности (R') от t для серебра. Длина радиуса-вектора, проведённого из начала координат до кривой, пропорциональна R' . Угол поворота радиуса-вектора равен фазовому сдвигу α' . Цифры у кривой указывают соответствующие значения толщины t плёнки.

ном состоянии — задача, представляющая большой интерес с точки зрения металлофизики. В частности, подлежит проверке и справедливость формулы (9), ибо остаётся неясным, насколько столь малым частицам металла можно приписывать оптические постоянные (аномальный скин-эффект!). Задача эта представляет интерес также в связи с проверкой теории Ми, ибо, поскольку нам известно, многочисленные опыты по её проверке на коллоидных взвесах металлов могли дать лишь качественное её подтверждение за неопределённостью размеров частиц как вследствие несовершенства методов их определения, так и вследствие полидисперсности самих взвесей.

Значения a_1 и b_1 , полученные выше для частичек серебра, позволяют вычислить, пользуясь (26), оптические постоянные металла в функции f_1 , т. е. формы частиц. Соответствующие кривые и максимальные границы погрешности, зависящие от предельной неточности определения a_1 и b_1 по данным экспериментальным кривым, показаны на рис. 15.

Из рассмотрения этого рисунка прежде всего следует, что без знания формы частиц выбор между различными возможными значениями n и κ неосуществим. Далее, очевидно, что при любой приемлемой форме частиц оптические постоянные серебра в гранулированном состоянии не имеют ничего общего с оптическими постоянными массивного металла. Последние, как можно показать, никоим образом не могут быть согласованы с оптическими свойствами реальной серебряной плёнки, если, конечно, доверять значениям t , сообщаемым Фостом, и считая их равными t_v .

Вместе с тем предположение о неизменности этих постоянных при изменении диаметра частиц в пределах примерно от 50 до 150 Å, видимо, подтверждается. И то, и другое заключения находятся, как мы видели, в полном согласии с теоретическими ожиданиями.

Следует обратить внимание на то, что формулы (20) никоим образом не могут быть приведены к виду, соответствующему однородному однослойному покрытию. Тем самым доказывается отмеченная выше и давно уже дающая себя знать экспериментаторам несостоятельность однослойной модели и невозможность характеризовать слой эффективными параметрами $n_{\text{эф}}$, $\kappa_{\text{эф}}$ и $t_{\text{эф}}$. Вместе с тем, в соответствии с общей теоремой Герпринга⁷, формулы (20) можно привести к виду, соответствующему некоторому двухслойному покрытию. При этом, однако, в соответствии с той же теоремой параметры такой двухслойной модели оказываются зависящими от угла падения светового пучка. Вместе с тем формулы (20), описывающие поведение всех оптических характеристик плёнки при любых углах падения и длинах волн, содержат только четыре параметра, подлежащих определению и характеризующих форму и свойства частиц.

В заключение отметим, что при $t \gtrsim 100$ Å, т. е. с момента, когда начинается слияние гранул, теория двухмерного коллоида теряет свою силу. Попытки построить теорию оптических свойств

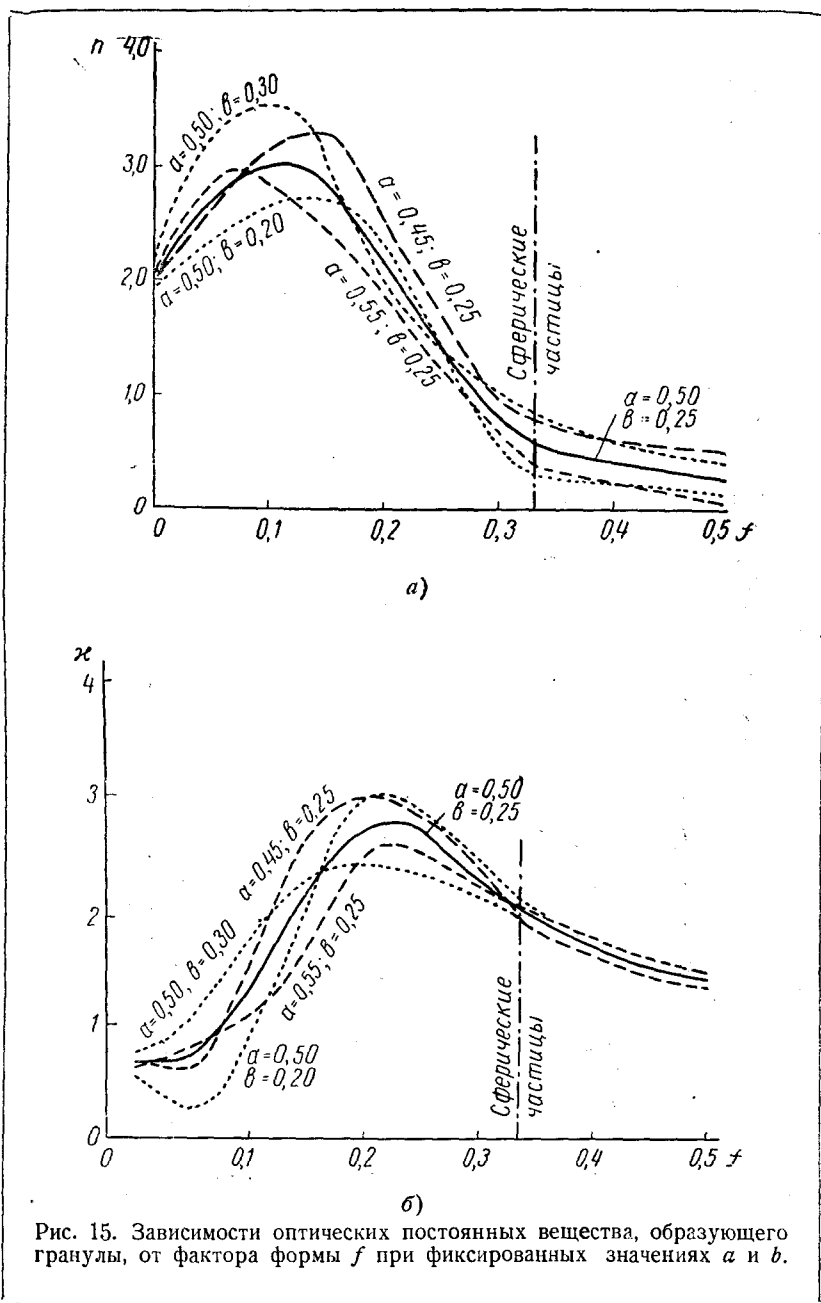


Рис. 15. Зависимости оптических постоянных вещества, образующего гранулы, от фактора формы f при фиксированных значениях α и β .

двухмерного и трёхмерного геля²⁰ не привели пока к сколько-нибудь заметным успехам и должны, очевидно, служить следующим этапом развития теории оптических свойств металлических плёнок. Впрочем, для трёхмерного геля, т. е. при $t \geq 200 - 300 \text{ \AA}$, уже может стать применимым обращённый вариант теории Максвелл-Гарнетта (поры или пузырьки воздуха в сплошном теле металла²⁰), и появляется возможность характеризовать слой эффективными оптическими постоянными образующего его вещества.

6. МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОКРОВНЫЕ СЛОИ

Изучение оптических свойств мономолекулярных покровных слоёв представляет большой интерес в связи с рядом физико-химических проблем, в том числе в связи с измерением геометрических размеров молекул, а также с точки зрения использования известных отступлений от законов Френеля при отражении от поверхностей чистых жидкостей для исследования поверхностных явлений. Ныне, вслед за Лангмюром и Блуджет²² для измерения размеров молекул пользуются теорией Друде, относящейся к однородному трёхмерному слою, отступления же от законов Френеля при отражении от поверхностей чистых жидкостей рассматриваются на основе теории Д. В. Сивухина²⁷. Развита выше теория двухмерного коллоида позволяет подойти к обоим случаям с единой точки зрения и внести некоторые уточнения²⁰.

Рассматривая поверхностный мономолекулярный слой как двухмерный коллоид, мы можем непосредственно воспользоваться формулами (20), приобретающими вследствие малости P_s , P_{p1} и P_{p2} в первом приближении вид

$$\left. \begin{aligned} r_s &= r_{s0} + (1 + r_{s0})^2 P_s, \\ r'_s &= -r_{s0} + (1 - r_{s0}^2) P_s, \\ r_p &= r_{p0} + (1 + r_{p0})^2 P_{p1} - (1 - r_{p0})^2 P_{p2}, \\ r'_p &= -r_{p0} + (1 - r_{p0}^2) (P_{p1} - P_{p2}), \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

Далее, выражение (19) для P_s , P_{p1} и P_{p2} в первом приближении можно записать в виде²⁰

$$\left. \begin{aligned} P_s &= -i3 \frac{k\xi}{\cos \vartheta} \frac{u}{1-u}, \\ P_{p1} &= -i3k\xi \frac{\sin^2 \vartheta}{\cos \vartheta} \frac{wu}{1+2wu}, \\ P_{p2} &= -i3k\xi \cos \vartheta \frac{u}{1-u}, \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

где

$$u = \frac{3}{w+2} \frac{n_c^2 - 1}{n_c^2 + 2} \quad \text{и} \quad w = \frac{\alpha_z}{\alpha_x} \quad (30)$$

— средняя анизотропия молекул в слое, а n_c — показатель преломле-

ния массивного вещества, образованного из тех же частиц, что и слой, имеющего ту же плотность, но при условии хаотической ориентации частиц в пространстве (при этом учтено, что $\xi = \frac{2}{3\sqrt{\pi N}}$,

где ξ — расстояние центра частицы покровного слоя от поверхности подстилающей среды). Нетрудно убедиться, что выражения (28) при $w = 1$ (изотропный слой) совпадают в первом приближении с выражениями, следующими из теории Друде, что связано с возможностью пренебрежения высшими членами разложения экспоненциальных множителей. В высших приближениях (например, для гранулированных металлических слоев, а также применительно к квадратичным эффектам) эта эквивалентность теряется.

Мономолекулярный слой оказывает заметное действие только на отражательную способность поверхности для p -компоненты в окрестности угла Брюстера (ϑ_{Br}). Разлагая выражения (28) в ряд по ϑ и ограничиваясь первыми не исчезающими членами, имеем:

$$\left. \begin{aligned} r_p &= -i\alpha_p - \frac{1-n_0^4}{2n_0^3}(1-2i\alpha_p)(\vartheta - \vartheta_{Br}), \\ r_s &= \frac{1-n_0^2}{1+n_0^2}, \\ \alpha_p &= \frac{3k\xi}{\sqrt{n_0^2+1}} \left(\frac{n_0^2 w u}{1+2wu} - \frac{u}{1-u} \right). \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

Формулы (31) позволяют определить зависимость энергетического коэффициента отражения для p -компоненты и степени эллиптичности

$$q = 2 \frac{|r_s| \cdot |r_p|}{|r_s|^2 + |r_p|^2} \sin [\arg r_p - \arg r_s]$$

отраженного света от угла падения в окрестности угла Брюстера в функции свойств и состояния молекул, образующих поверхностный слой. Тем самым они могут быть сопоставлены с экспериментом и служить основой для решения обратной задачи — определения состояния молекул в поверхностном слое. В частности, если молекулы поверхностного слоя не обладают поглощением, то после несложных преобразований находим:

$$q = 6 \frac{\sqrt{n_0^2+1}}{n_0^2-1} k\xi \frac{3}{w+2} \frac{(n_c^2-1)}{(n_c^2+2)} \times \\ \times \left[\frac{n_0^2 w}{1+2w \frac{3}{w+2} \frac{(n_c^2-1)}{(n_c^2+2)}} - \frac{1}{1 - \frac{3}{w+2} \frac{(n_c^2-1)}{(n_c^2+2)}} \right]. \quad (32)$$

Это выражение отличается от выражения, полученного Д. В. Сивухиным ²⁷, не учтённым им множителем $\frac{4}{3\sqrt{\pi}}$, связанным с различием величин N' и $N^{3/2}$, а также тем, что здесь n_c отличается от n_0 , т. е. не делается предположения о тождественности концентрации и природы молекул в покровном слое и подстилающем веществе, сделанного в неявном виде в теории Д. В. Сивухина. Это позволяет применять выражение (32) для анализа влияния на эллиптичность отражённого света не только ориентации молекул в поверхностном слое, но и таких факторов, как изменения плотности поверхностной плёнки, загрязнения поверхности и т. п., а также использовать его для измерения размеров 2ξ молекул поверхностного слоя (для чего нужно знать показатель преломления n_c вещества, образующего плёнку, показатель преломления n_0 подстилающего вещества и анизотропию ω молекул в поверхностном слое).

Отметим, что Д. В. Сивухин в качестве альтернативной возможности рассматривает и другие выражения для q , получающиеся, если учесть дополнительное иррегулярное межмолекулярное поле, которое, по его мнению, должно иметь место. Однако нетрудно убедиться, что существование такого иррегулярного поля в среднем недопустимо, ибо оно повлекло бы за собой невыполнимость формулы Лорентц-Лоренца для массивных изотропных тел, для которых она, как известно, выполняется достаточно хорошо. Легко убедиться, что появление этого иррегулярного поля в теории Д. В. Сивухина связано с недоучётом влияния плёнки на поле в подстилающем веществе. Тем самым выбор между предложенными Д. В. Сивухиным альтернативными вариантами становится (для изотропных сред) однозначным и приводит к выражению, обсуждавшемуся выше.

7. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Рассмотренные нами теоретические соображения во многом ещё нуждаются в экспериментальной проверке. Однако уже теперь несомненна необходимость отказа от тех примитивных представлений, которые слишком долгое время и вопреки многочисленным экспериментальным свидетельствам продолжают бытовать в работах, посвящённых исследованию тонких плёнок, и тем самым мешают правильному анализу экспериментальных данных, а вместе с тем и выбору должного направления экспериментальных исследований в этой области. Нам кажется, что в настоящее время наиболее актуальным является комплексное и всестороннее исследование структуры и оптических свойств некоторого количества образцов с тем, чтобы, располагая достаточно подробными данными об угловых и спектральных зависимостях всех шести оптических характеристик слоя (T , R , R' , α , α' и β) для слоёв различной толщины, можно было бы составить чёткое представление о соответствии между теоретическими пред-

ставлениями и действительностью. Вместе с тем это позволит выявить те реальные возможности, которые открывает исследование металлических плёнок для изучения свойств коллоидальных частиц металла. Далее, представляется желательной разработка теории оптических свойств металлических слоёв промежуточной толщины ($t \sim 100 - 300 \text{ \AA}$), имеющих структуру двухмерного и трёхмерного геля.

С другой стороны, необходимо более подробное экспериментальное исследование оптических свойств мономолекулярных покрытий с точки зрения сопоставления их с теоретическими представлениями и выявления реальных возможностей и границ применимости этого метода исследования поверхностных слоёв.

Наконец, совершенно неясными остаются вопросы теоретической металлооптики коллоидальных частиц и близкие к ним вопросы теории коллоидальных красителей, в том числе почти отсутствуют исследования в области применения теории Ми к поглощающим средам.

Таким образом, круг неясных вопросов, в той или иной мере связанных с оптикой тонких металлических плёнок, весьма обширен, и если настоящая статья будет способствовать оживлению интереса к этой области знания, — её цель будет достигнута.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Гинзбург и Г. П. Мотулевич, УФН 55, № 4, 469 (1955).
2. Г. В. Розенберг, УФН 47, № 1, 3 (1952).
3. И. Д. Конозёнок, УФН 52, № 4, 561 (1954).
4. H. Mayer, Physik dünner Schichten, Stuttgart, 1950.
5. O. S. Heavens, Optical Properties of Thin Solid Films, London, 1955.
6. Я. И. Френкель, Zeits. f. Physik 26, 117 (1924).
7. A. Herpin, Comptes Rendus 225, 182 (1947).
8. L. Harris and A. L. Loeb, J. Opt. Soc. Amer. 45, № 3, 179 (1955).
9. F. Abeles, Rev. d'optique 32, № 5, 257 (1953).
10. H. Schopper, Zeits. f. Physik 130, № 5, 565 (1951).
11. D. Malé, Comptes Rendus 230, 1349 (1950).
12. R. Philip, Comptes Rendus 241, № 7, 596 (1955).
13. K. Ishiguro and G. Kuwabara, J. Opt. Soc. Amer. 43, No 5, 365 (1953).
14. R. S. Sennet and N. W. Scott, J. Opt. Soc. Amer. 40, № 4, 203 (1950).
15. M. Faraday, Trans. Roy. Soc. 147, 145 (1857).
16. Я. Косоногов, Phys. Zeits. 4, 208, 258 и 518 (1903).
17. R. W. Wood, Phil. Mag. 3, 396 (1902); 4, 425 (1902); 6, 259 (1903); Proc. Phys. Soc. 18A, 166, 276 (1902); 19A, 515 (1903).
18. P. Ehrenhaft, Ann. d. Physik 11, 489 (1902); Phys. Zeits. 5, 387 (1904).
19. Maxwell-Garnett, Phil. Trans. Roy. Soc. 203A, 385 (1904); 205A, 237 (1906).
20. Г. В. Розенберг, Некоторые вопросы распространения электромагнитных волн в мутных средах. Диссертация, 1955.
21. Г. В. Розенберг, УФН 56, № 1, 77 (1955).
22. Г. В. Розенберг, Труды Московского вечернего машиностроительного института, вып. 2, стр. 290, 1955.

23. D. Malé, *Comptes Rendus* **230**, 286 (1950).
 24. F. Goos, *Zeits. f. Physik* **100**, № 1—2, 95 (1936); **106**, 606 (1937).
 25. J. Krautkrömer, *Ann. d. Physik* **32**, № 6, 537 (1938).
 26. E. David, *Zeits. f. Physik* **114**, 389 (1939).
 27. Д. В. Сивухин, *ЖЭТФ* **18**, 976 (1948); **21**, 367 (1951).
 28. T. A. McLauchlan, R. S. Sennett and G. D. Sott, *Canad. J. Res.* **28**, № 5, 370 (1952); *Canad. J. Phys.* **30**, № 5, 370 (1952).
 29. R. C. Faust, *Phil. Mag.* **41**, № 323, 1238 (1950).
 30. K. Ishiguro, *J. Opt. Soc. Amer.* **40**, № 11, 789 (1950).
 31. P. Rouard, *Rev. d'optique* **28**, № 10, 569 (1949).
 32. K. Blodgett and J. Langmuir, *Phys. Rev.* **51**, 964 (1937).
-